



⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 195 37 523 A 1

⑤① Int. Cl.⁸:
C 04 B 35/195
C 04 B 38/00
C 03 B 32/02
C 03 C 10/08

⑳ Aktenzeichen: 195 37 523.8
㉔ Anmeldetag: 29. 9. 95
㉕ Offenlegungstag: 10. 4. 97

DE 195 37 523 A 1

㉗ Anmelder:

Gemeinert, Marion, 12683 Berlin, DE; Wihsmann,
Fred Gustav, Prof. Dr., 12489 Berlin, DE; Müller, Ralf,
Dr., 12557 Berlin, DE

㉘ Erfinder:

Gemeinert, Marion, 12683 Berlin, DE; Kliche, Horst,
Dr.-Ing., 06217 Merseburg, DE; Müller, Ralf, Dr.,
12557 Berlin, DE; Reinsch, Stefan, 13599 Berlin, DE;
Sojref, Regine, Dr., 10315 Berlin, DE; Stelzer,
Hans-Dieter, Dr., 06217 Merseburg, DE; Wihsmann,
Fred Gustav, Prof. Dr., 12489 Berlin, DE

㉙ Entgegenhaltungen:

DE 37 31 649 A1

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉚ Verfahren zur Herstellung von Keramik- und Glaskeramik-Formkörpern mit definierter Porosität bis 45%

㉛ Verfahren zur Herstellung von keramischen und glaskeramischen Formkörpern mit definierter Porosität bis 45% über die Sinterung kristallisierender Glaspulver cordieritischer oder cordieritähnlicher Zusammensetzung durch gezielte Ausnutzung der Blockade der Flüssigphasensinterung durch die einsetzende Kristallisation von Cordierit als kristalline Hauptphase zur Einstellung der Porosität im Hinblick auf eine Anwendung der Formkörper als Trägermaterial für die Immobilisation von Mikroorganismen in der Biotechnologie. Durch geeignete Herstellung der Glaspulver wird sowohl die - hauptsächlich durch die Korngröße der Glaspartikel beeinflusste - Sinteraktivität der Glaspulver als auch die - hauptsächlich durch die Kristallisation der Glaspartikel - bestimmte Kinetik der Sinterblockade und somit die erreichbare Porosität gesteuert. Darüber hinaus wird die Porosität durch Einstellung des Sinterregimes hinsichtlich Aufheizgeschwindigkeit, Sinterdauer und -temperatur beeinflusst. Auf diese Weise hergestellte, vor allem offenporige Formkörper können als Trägermaterial für die Immobilisation von Mikroorganismen in Bioreaktoren eingesetzt werden, wobei ihre Verwendung nicht darauf beschränkt ist.

DE 195 37 523 A 1

Beschreibung

Glasige, keramische und glaskeramische Materialien mit definierter Porosität werden für die Filtration von Gasen, Flüssigkeiten, zum Speichern, Verteilen und Leiten von Flüssigkeiten, zur elektrischen und thermischen Isolation, als Substrate und als Trägermaterial für die Katalysatortechnik und die Biotechnologie eingesetzt.

In der modernen umweltschonenden Biotechnologie werden in zunehmendem Maße offenporige Trägermaterialien benötigt, die als Immobilisat von Zellen, Bakterien und Enzymen eingesetzt werden. (Janowski, F., Heyer, W.: Poröse Gläser, Leipzig, 1982, S. 193—198).

Diese Trägermaterialien dienen zur Vergrößerung der Phasengrenzfläche zwischen flüssigen/flüssigen oder gasförmigen/flüssigen Phasen und als Aufwuchsf Flächen für die entsprechenden Mikroorganismen.

Beispielsweise ist bei der Abwasserreinigung das Vorhandensein bestimmter Mikroorganismen oder von Biofilmen als Lebensgemeinschaft von Bakterien, Pilzen etc. von großer Bedeutung, da viele schwer abzubauen- oder kompliziert zu bildende Substanzen überwiegend in Biofilmen umgesetzt werden. (Flemming, H.-C.: Biofilme und Wassertechnologie, Teil 2, GWF/Wasser-Abwasser 133 (1992), 3,5. 119—127)

Trägermaterialien müssen hinsichtlich der biochemischen Reaktionsmedien stabil sein, ein großes Verhältnis von Oberfläche zum Volumen und einen geringen Strömungswiderstand besitzen sowie ausreichend mechanisch und thermisch stabil sowie möglichst bzgl. Oberflächeneigenschaften regenerierbar sein. Trägermaterialien oder sogenannte Füllkörper werden aus unterschiedlichen Werkstoffen wie Metall, Kunststoff, Glas, Porzellan oder Keramik hergestellt. (R.Billet, Chem.-Ing.-Techn. 65 (2), 1993, S. 68—73)

Zur Herstellung von anorganischen porösen Werkstoffen aus Glas sind folgende Verfahren bekannt:

Gemahlenes Glas bestimmter Korngröße wird in einer Form so hoch erhitzt, daß die Glaskörper erweichen und an den Berührungspunkten zusammenfließen. Solche Sinterglaskörper werden als sogenannte "Fritten" beispielsweise zur Filterung verwendet. (K.Kühne: "Werkstoff Glas", Berlin, 1984, S. 246—247) Nachteil des Verfahrens ist die komplizierte Prozeßtemperaturführung, da die Poren bei zu hoher Sintertemperatur zusammenfließen, bzw. bei zu niedriger Sintertemperatur eine zu geringe Verdichtung erzielt wird, die zu einer geringen mechanischen Festigkeit des Sinterglases führt.

Beim sogenannten "Vycorprozeß" werden zur Herstellung eines offenporigen Glasformkörpers Alkaliborosilikatgläser (beispielsweise Natriumborosilikat) durch eine Wärmebehandlung in eine säurelösliche Alkaliboratsphase und eine säurestabile SiO_2 -Phase entmischt und anschließend die säurelösliche Phase herausgelöst. Zurück bleibt ein poröses SiO_2 -Skelett. Dieser Prozeß ist kompliziert und schwer steuerbar. Die Porengröße ist stark von der Entmischung abhängig und nur in engen Grenzen variierbar. (US Patente, H.P.Hodod, M.E.Nordberg: 2106744 von 1934, 2215039 von 1940, 2315328 von 1943).

Einem zu versinternden Glaspulvergemisch kann ein Treibgasbildner zugesetzt werden, der eine Porenentwicklung während des Sinterprozesses realisiert. Auf diesem Wege werden Schaumgläser hergestellt, deren Porosität schwer steuerbar ist. Es können Verunreinigungen durch den Treibgasbildner (z. B. Ruß) im Schaumglas zurückbleiben. Außerdem ist die meist über eine

Verbrennung organischer Bestandteile hervorgerufene Gasbildung ein umweltschädlicher Prozeß. (M.Schäfer, Silikattechnik 6 (1979), 309—311).

Nach Patent DE 33 05 854 wird die Herstellung eines offenporigen Werkstoffes aus Glas dadurch realisiert, daß ein gemahlenes Glaspulver mit einem hochschmelzenden Salz vermischt und anschließend gesintert wird. Nach Abkühlung wird das lösliche Salz mittels Wasser, Säuren oder Laugen extrahiert und ein Porenhohlraum bleibt zurück. Als Abprodukt des komplizierten Verfahrens entstehen salzhaltige Abwässer, die einer Wiederaufbereitung zugeführt werden müssen.

Gemäß der hier vorliegenden Erfindung wird ein keramischer oder glaskeramischer Formkörper mit definierter Porosität bis 45% über die Sinterung kristallisierender Glaspulver cordieritischer oder cordieritähnlicher Zusammensetzung hergestellt, der durch ein mittels induzierter Sinterblockade gezielt einstellbares Dichtsintervermögen gekennzeichnet ist. Insbesondere ist die Erfindung dadurch gekennzeichnet, daß durch geeignete Pulverherstellungsverfahren auf der Oberfläche der einzelnen Glaspulverteilchen Kristallisationskeime variierbarer Verteilungsdichte gebildet werden. Auf diese Weise wird mittels der Abhängigkeit der Kinetik der Kristallisation von der erzeugten Keimdichte (Keimanzahl pro Flächeneinheit), wobei entsprechend der gewählten Ausgangsgläser Cordierit als Hauptphase gebildet wird, und von den Zeit-Temperatur-Parametern des Sinterprozesses der Sintervorgang der Cordieritglasteilchen bei unterschiedlichen Dichtsinterungs- bzw. Porositätsgraden in vorbestimmbarem Maße blockiert. Nach dem Eintreten der Sinterblockade und des dadurch festgelegten Dichtsinterungs- bzw. Porositätszustandes kann durch Weiterführung der Temperaturbehandlung unter Beibehaltung der Formstabilität des Sinterkörpers ein nahezu vollständig kristallines Erzeugnis, mit Cordierit als Hauptphase hergestellt werden. Die gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellten keramischen oder glaskeramischen Formkörper mit definierter Porosität können aufgrund ihrer vorteilhaften Oberflächeneigenschaften, thermischen und mechanischen Eigenschaften als Trägermaterial bzw. Füllkörper eingesetzt werden, wobei ihre Verwendung nicht darauf beschränkt ist.

Die erfindungsgemäßen Pulverherstellungsverfahren zur definierten Einstellung der Keimdichte auf der Oberfläche der Glaspartikel beinhalten technologisch implizierte Zerkleinerungsvorgänge wie Brechen und Mahlen und werden in den Ausführungsbeispielen detailliert dargestellt. Die erfindungsgemäß erzeugten Glaspulverteilchen werden in an sich bekannter Weise durch Feucht- oder Trockenpreßtechniken oder auch drucklos durch Einschütten in Brennformen einer Formgebung unterzogen und anschließend gesintert bzw. "gebrannt", wie aus den Ausführungsbeispielen zu entnehmen ist. Die erhaltenen Formkörper können, wie in einigen Beispielen ausgeführt ist, als Trägermaterial zur Immobilisation für Mikroorganismen in der Biotechnologie eingesetzt werden, wobei ihre Verwendung nicht darauf beschränkt ist.

Beispiele

Beispiel 1

50 g einer Glasfritte mit der stöchiometrischen Zusammensetzung des Cordierits ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) werden in einer Scheibenschwingmühle mit Wolfram-

carbidauskleidung 40 Sekunden gemahlen. Die abgesiebte Fraktion 63 bis 125 µm besitzt aufgrund des Mahlvorganges im entsprechenden Aggregat mit entsprechendem Mahlgarnitur-Werkstoff Wolframcarbid eine Keimdichte von 3×10^{-3} je µm², die lichtmikroskopisch nach einer Entwicklung der Keime durch Temperung bestimmt wurde. Das Pulver der o.g. Fraktion wird in einen Keramiktiegel geschüttet und in einem Muffelofen mit einer Geschwindigkeit von 40 K/min auf 950°C aufgeheizt, und 30 min bei dieser Temperatur gesintert. Der erhaltene Sinterkörper besitzt dann eine offene Porosität von 15,8%.

Beispiel 2

Eine Glasfritte mit der stöchiometrischen Zusammensetzung des Cordierits ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) wird in einem Backenbrecher mit Edelstahlbacken zerkleinert. Die abgesiebte Fraktion 63 bis 125 µm besitzt aufgrund des Brechvorganges eine Keimdichte von 2×10^{-2} je µm², die lichtmikroskopisch nach einer Entwicklung der Keime durch Temperung bestimmt wurde. Die Probe wird analog zu Beispiel 2 gesintert und besitzt anschließend eine offene Porosität von 25,3%.

Beispiel 3

50 g einer Glasfritte mit der stöchiometrischen Zusammensetzung des Cordierits ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) werden in einer Scheibenschwingmühle mit Wolframcarbidauskleidung 40 s gemahlen. Das Mahlgut < 200 µm mit einem mittleren Korndurchmesser von 40 µm und einer Keimdichte von 3×10^{-3} je µm², die lichtmikroskopisch nach einer Entwicklung der Keime durch Temperung bestimmt wurde, wie in Beispiel 1 gesintert. Der Sinterkörper besitzt eine offene Porosität von 14,4%, eine Oberfläche von 755 cm²/g und einen mittleren Porenradius von 22,5 µm. Die Probekörper werden als Trägermaterial für Mikroorganismen-Mischpopulationen in einem getauchten Festbettreaktor, in dem p-Nitrophenol-haltiges Leitungswasser mikrobiell gereinigt wird, eingesetzt. Die Cordierit-Glaskeramik-Probekörper zeigen deutlich stärkeren Biofilmbewuchs als herkömmliche Trägerkörper aus Kunststoff, Hartporzellan oder Glas. Die Abbaurate steigert sich gegenüber den herkömmlichen Trägermaterialien um ca. 150%.

Beispiel 4

30 g einer Glasfritte mit der stöchiometrischen Zusammensetzung des Cordierits ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) werden in einer Scheibenschwingmühle mit Wolframcarbidauskleidung 30 s gemahlen. Das Mahlgut mit einem mittleren Korndurchmesser von 65 µm und einer Keimdichte von $1,2 \times 10^{-3}$ je µm², die lichtmikroskopisch nach einer Entwicklung der Keime durch Temperung bestimmt wurde, wird unfractioniert wie in Beispiel 1 gesintert. Der Sinterkörper besitzt eine offene Porosität von 20,2%, eine Oberfläche von 883 cm²/g und einen mittleren Porenradius von 41,6 µm. Die Probekörper werden als Trägermaterial für Mikroorganismen-Mischpopulationen in einem getauchten Festbettreaktor, in dem p-Nitrophenol enthaltendes Leitungswasser mikrobiell gereinigt wird, eingesetzt. Die Cordierit-Glaskeramik-Probekörper zeigen deutlich stärkeren Biofilmbewuchs als herkömmliche Trägerkörper aus Kunststoff, Hartporzellan oder Glas. Die Abbaurate

steigert sich gegenüber den herkömmlichen Trägermaterialien um ca. 200%.

Beispiel 5

Eine Glasfritte mit der stöchiometrischen Zusammensetzung des Cordierits ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) wird in einem Backenbrecher mit Wolframcarbidbacken zerkleinert. Die abgesiebte Fraktion 250 bis 500 µm wird mit 6 Ma% einer 5%igen Polyvinylalkohol-Lösung vermischt und anschließend mit einem Druck von 130 MPa in eine Hohlzylinderform gepreßt. Der Grünkörper wird 8 Stunden bei 80°C getrocknet und anschließend in einem Muffelofen mit 10 K/min auf 950°C aufgeheizt und 30 min bei 950°C gehalten und anschließend dem heißen Ofen entnommen. Der erhaltene Formkörper besitzt eine offene Porosität von 15,98% einen mittleren Porenradius von 32,6 µm.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von keramischen und glaskeramischen Formkörpern mit definierter Porosität bis 45% aus einem Glaspulver cordieritischer oder cordieritähnlicher Zusammensetzung, die die Ausscheidung von Cordierit ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) als kristalline Hauptphase erlaubt, dadurch gekennzeichnet, daß Glaspulverteilchen cordieritischer oder cordieritähnlicher Zusammensetzung mittels geeigneter Pulverherstellungsverfahren erzeugt werden, wodurch auf deren Oberfläche Kristallisationskeime mit einstellbarer Keimzahl pro Flächeneinheit (Keimdichte) für einen anschließenden Kristallwachstumsprozeß gebildet werden, diese in an sich bekannter Weise mittels keramischer Formgebungsverfahren verarbeitet und zu Formkörpern mit, in Abhängigkeit von der jeweiligen pulverherstellungsbedingten Keimdichte, unterschiedlicher Porosität, spezifischer Oberfläche und Porenradienverteilung gesintert werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Glaszusammensetzung der cordieritischen Stöchiometrie ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) entspricht oder die Zusammensetzung Abweichungen von dieser Stöchiometrie aufweist, derart, daß eine nahezu kompakte kristalline Oberflächenschicht mit der Hauptphase Cordierit entsteht, welche den Naßsinterprozeß blockiert.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Einstellung unterschiedlicher Keimdichten auf mechanischem Wege bei der Herstellung der Glaspulverteilchen durch Verwendung spezifischer Mahl- oder Brechverfahren, -vorrichtungen und -bedingungen erfolgt.

4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß Formkörper mit definiert einstellbaren Werten für die Porosität bis 45 Vol % hergestellt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 90 Masse % der erfindungsgemäßen Glaspulverteilchen Äquivalentdurchmesser zwischen 1 und 500 Mikrometern besitzen.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die erfindungsgemäßen Glaspulverteilchen nach erfolgter keramischer Formgebung mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 bis

250 K/min, vorzugsweise 20 K/min auf eine Temperatur im Bereich zwischen 850 und 1100°C, vorzugsweise von 950 bis 1000°C erhitzt und zwischen 2 und 300 Minuten, vorzugsweise zwischen 10 und 30 Minuten bei diesen Temperaturen belassen werden.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die gesinterten Körper vorzugsweise als Trägermaterialien zur Immobilisation von Mikroorganismen in der Biotechnologie eingesetzt werden.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65